



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 195 30 454 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 11/06**  
C 07 C 5/333  
B 01 J 23/31  
// B 01 J 21/02,23/06

②① Aktenzeichen: 195 30 454.3  
②② Anmeldetag: 18. 8. 95  
④③ Offenlegungstag: 20. 2. 97

DE 195 30 454 A 1

⑦① Anmelder:  
Baerns, Manfred, Prof. Dr., 44797 Bochum, DE

⑦② Erfinder:  
Baerns, Manfred, Prof. Dr., 44797 Bochum, DE;  
Bonevskaia, Olga, Dr., 44795 Bochum, DE; Kubik,  
Markus, Dipl.-Chem., 45891 Gelsenkirchen, DE;  
Maiti, Gobindal, Dr., Dhanbad, Bihar, IN

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	28 16 946 A1
US	53 21 186
US	52 54 779
EP	03 23 115 A1
EP	02 54 423 A2
EP	01 95 198 A1

⑤④ Verfahren zur Gewinnung von Propen durch Umsetzung von Propan mit Sauerstoff an Katalysatoren

DE 195 30 454 A 1

## Beschreibung

## Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Propan mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren, um in hoher Ausbeute Propen, das als petrochemischer Rohstoff in großem Maße industrielle Anwendung findet, zu erzeugen.

## Zweck

Die bisher bekannt gewordenen katalytischen Verfahren zur Umsetzung von Propan mit Sauerstoff zur Erzeugung von Propen führen nur zu geringen Propenausbeuten, die signifikant unter 30% liegen. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Ausbeute an Propen zu steigern, um damit ein wirtschaftlich besseres Verfahren zu erhalten und damit gleichzeitig zu einer besseren Stoffnutzung zu gelangen. Dabei sollen die neben Propen entstehenden unerwünschten Produkte, die sich hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie geringen Mengen an Acrolein, Ethylen und Propionaldehyd zusammensetzen können, minimiert werden.

## Stand der Technik

Die katalytische oxidative Dehydrierung hat Vorteile gegenüber der nicht oxidativen katalytischen Dehydrierung, insbesondere werden schnelles Verkoken des Katalysators, was zu dessen Desaktivierung führt, und unerwünschte Spaltungsreaktionen verhindert, außerdem zeichnet sie sich durch eine bessere Wärmewirtschaftlichkeit und niedrigere Reaktionstemperaturen gegenüber der rein nichtoxidativen Dehydrierung von Propan aus.

Bei Einsatz bekannter Katalysatoren ist die Selektivität zu Propen nur bei niedrigen Propanumsätzen wegen nichtselektiver Totaloxidaionsreaktionen und Bildung anderer sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffprodukte hoch. Bei den meisten, in der Literatur beschriebenen Katalysatoren nimmt die Selektivität zu Propen signifikant mit steigendem Umsatz von Propan ab. Für die Steigerung der Propenselektivität bei hohen Propanumsätzen, was einer Steigerung der Propenausbeute entspricht, ist die Auswahl eines Katalysators entscheidend, der Propan ohne signifikanten Anteil an Nebenreaktionen zum Propen oxidativ dehydriert.

Die höchsten in der Literatur berichteten Propenausbeuten für die oxidative Dehydrierung von Propan auf oxidischen Katalysatorsystemen ohne Benutzung weiterer Zusätze, wie z. B. Halogenen oder deren Verbindungen, die aus Korrosions- und Umweltgründen unerwünscht sind, liegen maximal zwischen 20 und 26,4%. Bei der maximal berichteten Ausbeute an Propen von 26,4%, die bei einem Propanumsatz von 40,3% an einem V—Fe—Nd—Al—O-Katalysator erhalten wurde (Huadong Huagong Xueyuan Xuebao, 1988, 14(4), 512, Chem. Abstr. 110. 154918) herrschte eine sehr hohe Reaktionstemperatur von 625 °C. Diese ist viel größer als diejenige, die normalerweise für die oxidative Dehydrierung von Propan ( $T \leq 550^\circ\text{C}$ ) benutzt wird. Bei Temperaturen oberhalb 550°C hat die homogene Gasphasenreaktion einen signifikanten Anteil an dem Gesamtprozeß, wodurch auch andere unerwünschte Reaktionen ablaufen, die selektivitätsmindernd wirken.

Bei den Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan sind solche auf der Basis von Vanadiumoxid dominant. Viele detaillierte Arbeiten beschäftigten sich mit V—Mg—O-Katalysatoren (D. Sam, V. Soenen und J.C. Volta, J. Catal., 123 (1990) 417; A. Corma, J.M. Lopez Nieto, N. Paredes und M. Perez, Appl. Catal. A, 97 (1993) 159; X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo und B. Delmon, J. Catal., 148 (1994) 56; P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan und H.H. Kung, J. Catal., 140 (1994) 226). Die V—Mg—O-Vollkatalysatoren setzen sich in Abhängigkeit vom gewählten stöchiometrischen V/Mg-Verhältnis aus den reinen bzw. einem Gemisch der reinen Vanadatphasen (Ortho- ( $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ), Pyro- ( $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ), Metavanadat ( $\text{MgV}_2\text{O}_6$ )) zusammen. Die maximale Selektivität beträgt bei 63%, bei einem Propanumsatz von 7%, was einer Ausbeute an Propen von 4,4% entspricht, wenn  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  als Katalysator verwendet wurde (M.C. Kung und H.H. Kung, J. Catal., 134 (1992) 668). Eine maximale Ausbeute von 23,9% wurde bei einem Propanumsatz von 63% bei einer Temperatur von 550°C berichtet (D. Sam, V. Soenen und J.C. Volta, J. Catal., 123 (1990) 417).

Neben den V—MgO-Katalysatoren wurden auch andere Katalysatoren mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit anderen Metalloxiden, die als Träger dienten, für die oxidative Dehydrierung von Propan beschrieben. An den für die oxidative Dehydrierung eingesetzten  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{VO}_x/\text{AlPO}_4$ ,  $\text{VO}_x/\text{AlNbO}_4$  (J.G. Eon, P.G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre und J.C. Volta, Stud. Surf. Sci. Catal., 82 (1994) 83; J.G. Eon, R. Olier und J.C. Volta, J. Catal., 145 (1993) 318; T. Blasco, P. Concepcion, J.M. Lopez-Nieto und J. Perez-Pariente, J. Catal., 152 (1995) 1) wird mit zunehmender Beladung ein Anstieg der Aktivität beobachtet, wobei jedoch unabhängig von der Beladung mit steigendem Umsatz die Propenselektivität für alle Katalysatoren abnimmt. Auf einem  $\text{VO}_x$ — $\text{AlNbO}$ -Katalysator wurde eine Propenselektivität von 62% bei einem Propanumsatz von 10,4% erreicht, wobei die Reaktionstemperatur 500°C betrug und das benutzte Eduktgas aus 2 Volumen-% Propan in Luft bestand (J.G. Eon, P.G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre und J.C. Volta, New Development in Selective Oxidation 11, 1994, 83). Bei der Benutzung eines V-Silikatkatalysators (G. Bellussi, G. Centi, S. Perathoner und F. Trifiro, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 37 (1975) 1242) wurde eine hohe Propenselektivität (70%) bei einem Umsatz von Propan von 30% und daraus resultierend eine hohe Propenausbeute von 21% erzielt.

Die katalytische Oxidation von Propan wurde auch an Phosphaten der Elemente V, Cu, Ni, Mn, La, Co, Cr, Zr und Ce untersucht, wobei eine Propanreiche Eingangsgasmischung bei Reaktionstemperaturen von 350 bis 450°C verwendet wurde. Die maximale Ausbeute an Propen, die 5,5% bei einem Propanumsatz von 21,2% betrug, wurde von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei einer Temperatur von 370°C (Y. Takita, H. Yamashita und K. Moritaka, Chem.

Lett (1989)1733) erreicht. Ein anderes Beispiel für einen relativ aktiven phosphorhaltigen Katalysator ist B—P—O mit einem atomaren B—P-Verhältnis von 1. Dieser zeigte einen Propanumsatz von 22% mit einer Selektivität zu Propen von 47% (T. Komatsu, Y. Uragami and K. Otsuka, Chem. Lett. (1988)1903).

Hardman (H.F. Hardman, US 4,131,631) fand an einem für Standard Oil patentierten  $\text{CoMoO}_4(80 \text{ Gew.-%})/\text{SiO}_2$ -Katalysator Propenselektivitäten von 55% bei Propanumsätzen von 20% und Reaktionstemperaturen von 537°C. Die mit Phosphor und Magnesium sowie Phosphor, Magnesium und Kalium dotierten Kontakte zeigen bei Propanumsätzen von 25% Propenselektivitäten von 58% bzw. 50%.

#### Kritik des Standes der Technik

Allgemein führen die Verfahren der katalytischen Dehydrierung von Propan zu Propen zu Ausbeuten, die deutlich unter 30% liegen. Nur in Fällen, bei denen halogenenthaltenden Verbindungen in der katalytischen Umsetzung eingesetzt wurden, konnten höhere Ausbeute erhalten werden; jedoch sind solche Verfahrensausführungen wegen auftretender Korrosionen nur begrenzt anwendbar.

#### Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, stabile Katalysatoren zu finden, die bei Temperaturen, bei denen unerwünschte Gasphasenreaktionen unterdrückt werden können, die zu hohen Ausbeuten von Propen bei der oxidativen Dehydrierung von Propan führen.

#### Lösungsweg

Während Wismutmolybdat für die oxidative Dehydrierung von Propan katalytisch nicht aktiv ist, werden überraschender Weise durch die Zugabe von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  bzw. den entsprechenden Molybdaten bei gleichzeitiger Zumischung von  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch durch  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  ersetzt werden kann, Katalysatoren erhalten, die für die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen zu hohen Ausbeuten an Propen führen. Dabei werden Temperaturen zwischen 500 und 600°C, bevorzugt jedoch Temperaturen zwischen 530 und 570°C, angewandt. Die angewendeten Propanpartialdrücke sind größer als 0,02 bar, bevorzugt jedoch größer als 0,1 bar. Das Partialdruckverhältnis zwischen Propan und Sauerstoff liegt in der Regel zwischen 0,1 und 10, bevorzugt jedoch zwischen 0,1 und 2. Die Umsetzung kann in einem mit Katalysator gefüllten Festbettreaktor, der als Vielhöhlenreaktor gestaltet ist, durchgeführt werden. Eine Alternative hierzu ist die Durchführung der Umsetzung in einem Wirbelschichtreaktor. In beiden Reaktoren wird ein Gemisch aus Propan und Luft oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas durch die Katalysatorschicht geleitet. Der Wirbelschichtreaktor kann aber auch in der Weise betrieben werden, daß der Katalysator zunächst in einem getrennten Wirbelschichtreaktor mit Luft oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas oxidiert wird und der Katalysator dann in einem zweiten Wirbelschichtreaktor überführt wird, in dem die Umsetzung des Propans an diesem oxidierten Katalysator in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff erfolgt.

#### Erzielbare Vorteile

Das geschilderte Verfahren ermöglicht es, mit den verwendeten Katalysatoren gegenüber dem bisherigen Stand, Propenausbeuten von über 30% zu erzielen. Hiermit ist eine wirtschaftlichere Gestaltung des Verfahrens und eine bessere Ausnutzung des Rohstoffes Propan gegeben.

#### Herstellung der Katalysatoren

Die Herstellung einiger der dieser Erfindung zugrunde liegenden Katalysatoren wird nachfolgend beschrieben, wobei diese Herstellung die Schritte gemeinsame Fällung der metallenthaltenden Komponenten aus ammoniakalischer Lösung, sowie die Imprägnierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  mit Borsäurelösung und die mechanische Vermischung der entsprechenden Oxide umfaßt.

#### Katalysator K-1

5,33 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Riedel-de Haen, 99,8% Reinheit) wurden in 50 ml kochendem, bidestilliertem Wasser gelöst. In die heiße Lösung wurden 7 g gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Degussa) eingetragen und die so entstandene Suspension unter Rühren eingedampft. Der Katalysator wurde 18 h bei 110°C getrocknet und anschließend 14 h bei 600°C kalziniert. Die Zusammensetzung entspricht  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem  $\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Massenverhältnis von 0,3 : 0,7.

#### Katalysator K-2

6,12 g Ammoniummolybdat-tetrahydrat,  $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Janssen, 99% Reinheit), wurden in einer basischen Ammoniaklösung (pH = 10) gelöst. 5,29 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99% Reinheit) und 7,01 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen) wurden in 1 molarer Salpetersäure gelöst. Nach der tropfenweise Zugabe der Ammoniummolybdatlösung zur gemischten Nitratlösung aus Zink und Wismuth wurde der pH-Wert mit 1 molarer Ammoniaklösung auf 5 eingestellt. Nach 30 minütigem Rühren bei 25°C wurde die Temperatur langsam auf 75°C erhöht und die Mischung weiter geheizt, bis sich eine viskose Suspension nach dem Verdampfen des

Großteils des Wasser gebildet hat. Diese Suspension wurde 30 h bei 110°C getrocknet und bei 320°C für 5 h und anschließend bei 450°C für 6 h kalziniert. Der Katalysator entspricht demnach der Zusammensetzung  $\text{Zn}_7\text{Bi}_5\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ .

#### Katalysator K-3

Dieser Katalysator wurde durch inniges Verreiben von 1 g 30 Ma-%  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (K-1) und 0,3 g von Katalysator K-2 hergestellt.

#### Katalysator K-4

Dieser Katalysator wurde durch inniges Verreiben von 1 g 30 Ma-%  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (K-1) und 1 g von Katalysator K-2 hergestellt.

#### Beispiele

Für die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen mit den oben beschriebenen Katalysatoren wurde eine von außen beheizter mikrokatalytischer Festbettreaktor verwendet, in dem sich der Katalysator in feinkörniger Form befand. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus Propan, Sauerstoff als Oxidationsmittel und Stickstoff als Inertgas, wurde durch den Reaktor, der den Katalysator enthielt, geleitet. Das Produktgas wurde gaschromatographisch analysiert.

Die experimentellen Bedingungen von durchgeführten Versuchen sind zusammen mit den erzielten Ergebnissen in Tabelle 1 aufgeführt. Die angegebenen Umsatzgrade  $X_{\text{O}_2}$  für Sauerstoff  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  für Propan, die Selektivität  $S_i$  für die verschiedenen Produkte  $i$  sowie die Ausbeute  $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$  für Propen sind dabei wie folgt definiert:

$$X_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}^0 - n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2}^0} \times 100\%$$

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 - n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8}^0} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{j_i \cdot n_i}{\sum j_i \cdot n_i} \times 100\%$$

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 - n_{\text{C}_3\text{H}_6}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8}^0} \times \frac{3 \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\sum j_i \cdot n_i} \times 100\%$$

Darin ist  $n$  die Stoffmenge des gebildeten Produktes mit  $j_i$  Kohlenstoff-Atomen,  $(n_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 - n_{\text{C}_3\text{H}_8})$  die Zahl der umgesetzten Mole an Propan und  $(n_{\text{O}_2}^0 - n_{\text{O}_2})$  die Zahl der umgesetzten Mole an Sauerstoff

#### Beispiel 1

Es wurde der Katalysator K-3 als aktive Komponente eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 550°C. Für die modifizierte Verweilzeit  $m_{\text{Kat}}/F$ , wobei  $m_{\text{Kat}}$  die Katalysatormasse und  $F$  der Frischgasstrom ist, wurde ein Wert von 4 g·s/ml eingestellt. Die Partialdrucke am Reaktoreingang betrugen für Propan 0,25 bar und für Sauerstoff 0,5 bar. Bei einem Propanumsatz von 59,1% lag die erzielte Selektivität für Propen bei 51,4%, dies entspricht einer Propenausbeute von 30,4%.

#### Beispiel 2

Es wurde der Katalysator K-4, die mechanische Mischung von 30 Ma-%  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Zn}_7\text{Bi}_5\text{Mo}_{12}\text{O}_x$  (Massenverhältnis 1 : 1), als aktive Komponente eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 550°C. Für die modifizierte Verweilzeit  $m_{\text{Kat}}/F$  wurde ein Wert von 4 g·s/ml eingestellt. Die Partialdrucke am Reaktoreingang betrugen für Propan 0,25 bar und für Sauerstoff 0,5 bar. Der Propanumsatz betrug 50,4%. Die erzielte Selektivität für Propen betrug 55,8%, die Ausbeute von Propen hatte einen Wert von 28,1%.

#### Beispiel 3

Es wurde wie im Beispiel 2 der Katalysator K-4 als aktive Komponente eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 550°C. Für die modifizierte Verweilzeit  $m_{\text{Kat}}/F$  wurde ein Wert von 8 g·s/ml eingestellt. Die Partialdrucke

ke am Reaktoreingang betrugen für Propan 0,1 bar und für Sauerstoff 0,2 bar. Der Umsatz von Propan betrug 51,8%, die erzielte Selektivität für Propen betrug 48,5% und die Ausbeute von Propen hatte einen Wert von 25,1%.

## Beispiel 4

5

Es wurde der Katalysator K-4 als aktive Komponente eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 550°C. Für die modifizierte Verweilzeit  $m_{Kat}/F$  wurde ein Wert von 4 g·s/ml eingestellt. Die Partialdrucke am Reaktoreingang betrugen für Propan 0,4 bar und für Sauerstoff 0,4 bar. Der Propanumsatz betrug 60,4%. Die erzielte Selektivität für Propen betrug 43,5%, die Ausbeute von Propen hatte einen Wert von 26,2%.

10

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Ausführungsbeispiele

Beispiel	Kat.	$P_{C_3H_8}^0$ <bar>	$P_{O_2}^0$ <bar>	$T_R$ <°C>	$m_{Kat}/F$ <g·s/ml>	$X_{O_2}$ <%>	$X_{C_3H_8}$ <%>	$S_{C_3H_8}$ <%>	$S_{C_3H_6}$ <%>	$S_{CO}$ <%>	$S_{CO_2}$ <%>	$Y_{C_3H_6}$ <%>
1	K-3	0,25	0,50	550	4	40,2	59,1	51,4	7,7	23,3	3,1	30,4
2	K-4	0,25	0,50	550	4	35,8	50,4	55,8	2,8	24,1	4,3	28,1
3	K-4	0,10	0,20	550	8	46,8	51,8	48,5	1,8	25,2	4,8	25,1
4	K-4	0,40	0,40	550	4	95,2	60,4	43,5	1,7	27,6	6,1	26,2

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung von Propan mit Sauerstoff oder einem sauerstoffenthaltenden Gas zu Propen bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C, bevorzugt jedoch zwischen 530 und 570°C, und bei Propanpartialdrücken größer als 0,02 bar, bevorzugt jedoch größer als 0,1 bar, und einem Partialdruckverhältnis von Propan zu Sauerstoff zwischen 0,1 und 10, bevorzugt jedoch zwischen 0,1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Mischoxide des Typs  $Me_I-Bi-Mo-O$  mit  $Me_I = Zn, Mg$  oder  $Ca$  in Mischung mit einem zweiten Mischoxid des Typs  $B-Me_{II}-O$  mit  $Me_{II} = Al, Zr, Ti$  und  $Zn$  verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Festbettreaktor als Schüttung angeordnet ist, die von Propan und Luft oder einem anderen Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Reaktor mit dem aus Propan und Luft oder einem anderen Sauerstoff enthaltenden Gas fluidisiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator getrennt mit Luft oder einem anderen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Reaktor fluidisiert wird und der so mit Sauerstoff vorbehandelte Katalysator in einen zweiten Reaktor transferiert und dort mit Propan fluidisiert wird, das auf mit dem oxidierten Katalysator oxidativ dehydriert wird.